

#5
5.8.01
RW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Atsushi, SAKAI, et al.

Appln. No.: 09/576,957

Group Art Unit: Unassigned

Filed: May 24, 2000

Examiner: Unassigned

For: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING THE
SAME

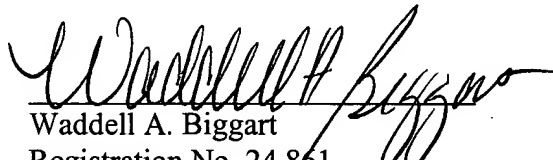
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


Waddell A. Biggart
Registration No. 24,861

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-039185

Date: September 14, 2000

A. Sakai, et al.
Appln. No. 09/576,957
Filed: 5/24/00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月

Date of Application SEP 14 2000 2000年 2月17日

出 願 番 号

Application Number: 特願2000-039185

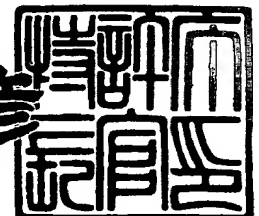
出 願 人

Applicant (s): 昭和電工株式会社

2000年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3040548

【書類名】 特許願

【整理番号】 SDP3198

【提出日】 平成12年 2月17日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社
大町工場内

【氏名】 門田 隆二

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社
大町工場内

【氏名】 坂井 厚

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社
総合研究所内

【氏名】 大簾 英樹

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100088719

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712822

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記皮膜上にマスキング層を形成するマスキング材溶液を塗布する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記皮膜上にマスキング層を形成するマスキング材溶液を塗布する工程を有し、前記塗布工程において誘電体皮膜中に浸透し固化したマスキング樹脂が、後工程で形成される固体電解質の浸入を阻止する固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 マスキング材溶液として、耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液を使用する請求項 1 または 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 前記耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液が、加熱によって固化する低分子量のポリイミドの溶液またはポリアミク酸溶液である請求項 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 金属製ガイドの一端に複数の固体電解コンデンサ用基板を短冊状に固定し、前記金属製ガイドを移動しつつ、前記基板の所望の箇所に円盤状の回転ロールを所定の押圧力で接触させ、マスキング材溶液供給手段から回転ロール塗布面に供給されたマスキング材溶液を前記固体電解コンデンサ用基板の所望箇所の両面及び両側面に塗布してマスキング層を形成する請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】 前記マスキング材溶液がさらにシリコンオイル、シランカップリング剤またはポリイミドシロキサンを含有する請求項 3 または 4 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 7】 前記弁作用を有する金属材料が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、及びチタンから選ばれる材料である請求項 1 または 2 に記載の固体電解

コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 前記固体電解質が、ピロール、チオフェン、アニリン、フランの二価基のいずれか 1 つ、またはそれらの置換誘導体の少なくとも 1 つを繰り返し単位として含む高分子固体電解質である請求項 1 または 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 高分子固体電解質が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンの重合体を含む請求項 8 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 10】 前記固体電解質がさらにアリアルスルホン酸塩系ドーパントを含む請求項 8 または 9 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 11】 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質が形成された固体電解コンデンサにおいて、マスキング材が前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上に形成され、前記固体電解質が前記マスキング材の浸透した誘電体皮膜中に浸透せずかつ前記浸透部の上に形成されたマスキング材によりマスキングされた構造を有する固体電解コンデンサ。

【請求項 12】 前記マスキング材が、耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液を用いて形成される請求項 11 に記載の固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。さらに詳しくいえば、誘電体皮膜を有する弁作用金属基板上に固体電解質層を形成する際に、固体電解質層を設けない金属基板部分（陽極部）と固体電解質層あるいはさらにその上に導電ペーストなどにより形成された導電体層（陰極部）とを確実に絶縁できるマスキング構造を有する固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

導電性重合体を用いる固体電解コンデンサは、予めエッチング処理したアルミニウム、タンタル、チタン等の弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜を形成し、その誘電体酸化皮膜上に導電性重合体を形成して固体電解質とし、弁作用金属の陽極

端子（固体電解質のない金属表面部分）に陽極リード線を、導電性重合体を含む導電体層に陰極リード線を接続してなる基本構造を有し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止して作製される。

【0003】

このような固体電解質として導電性重合体を用いた固体電解コンデンサは、二酸化マンガンを固体電解質とする固体電解コンデンサに比べて等価直列抵抗及び漏れ電流を小さくでき、電子機器の高性能化、小型化に対応できるコンデンサとして有用であり、多くの製造方法が提案されている。

導電性重合体を用いて高性能の固体電解コンデンサを製造するためには、陽極端子となる陽極部と導電性重合体を含む導電体層からなる陰極部とを電氣的に確実に絶縁することが不可欠である。

【0004】

固体電解コンデンサの陽極部と陰極部を絶縁するマスキング手段としては、例えば、エポキシ、フェノール樹脂等を未化成部分に塗布、印刷あるいはポッティングした後硬化させて導通を防ぐ方法（特開平3-95910号公報）、弁作用金属の固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部に、ポリアミック酸塩を含む溶液を電着してポリアミック酸の膜を形成した後、加熱により脱水硬化させてポリイミド膜を形成する方法（特開平5-47611号公報）、固体電解質の這い上がり防止のためにポリプロピレン、ポリエステル、シリコン系樹脂またはフッ素系樹脂製のテープもしくは樹脂コートフィルム部を形成する方法（特開平5-166681号公報）、金属基体の陽極端子となる部分とコンデンサが形成される部分との境界部表面に絶縁樹脂層を形成した後に、コンデンサ以外の部分の絶縁樹脂層を除去して金属基体を露出させる方法（特開平9-36003号公報）などが提案されている。

【0005】

マスキング材料としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂を使用する方法（特開平3-95910号公報）は、樹脂の弾性係数が高く、ひずみに対する応力が高くなるためコンデンサ素子が外力を受けた時のダメージが大きい。

電着法でポリイミド膜を形成する方法（特開平5-47611号公報）は、通常の塗布法に比べて細孔部まで膜を形成できるが、電着工程を必要とするため生産コス

トが嵩み、またポリイミド膜を形成させるために高温の脱水工程を必要とする。

【0006】

作製時における固体電解質の這い上がり防止のため絶縁樹脂製のテープもしくはコートフィルムを利用する方法（特開平5-166681号公報）は、基材の端部をテープ（フィルム）で確実に貼付することが困難であり、固体電解質の高分子固体電解質が陽極側に侵入する危険がある。

また、絶縁樹脂層を形成した後に、コンデンサ以外の部分の絶縁樹脂層を除去して金属基体を露出させる方法（特開平9-36003号公報）は、一旦形成した絶縁樹脂層を除去するという本質的に無駄な工程を要する。

以上のように、従来のマスキング手段はいずれも十分満足できるものではなく、固体電解コンデンサの陽極部と陰極部とを確実に絶縁できるマスキングの形態（構造）とはいかなるものかについても明確ではないのが実情である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、誘電体皮膜を有する弁作用金属基板上に固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、固体電解質層を設けない金属基板部分（陽極部）と固体電解質層あるいはその上に導電ペーストなどを設けた導電体層（陰極部）とを確実に絶縁できるマスキング構造を有する固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、(1)マスキング材を形成する材料（以下、マスキング材塗布液という。）として、例えば耐熱性樹脂またはその前駆体を含む溶液や固化後の絶縁性及び耐熱性の良好な低分子量ポリイミドまたはその前駆体の溶液を使用すること、(2)従来の金属化成材料の箔では所望の寸法に切断する際に生ずる切断部が未化成となり、漏れ電流増加の原因になるので、金属材料切断後に化成処理を行なうこと、(3)マスキング材塗布液の塗布法として塗布線幅に対応する平滑な塗布面を有する硬質の円盤状塗布部材を使用し、かつマスキング材塗布溶液の濃度が供給中に変化しないように密閉系で塗布液を塗布すること、(4)固体電解質

として、ピロール、チオフェン、アニリン、フランのいずれか1つの二価基、またはそれらの置換誘導体の少なくとも1つを繰り返し単位として含む導電性重合体を採用することなどの事項について鋭意検討した。その結果、マスキング材が誘電体皮膜上に十分付着し、かつ誘電体皮膜中を芯金まで十分浸透したマスキング構造を形成し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明は以下の固体電解コンデンサの製造方法及び固体電解コンデンサを提供する。

1) 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記皮膜上にマスキング層を形成するマスキング材溶液を塗布する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

2) 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記皮膜上にマスキング層を形成するマスキング材溶液を塗布する工程を有し、前記塗布工程において誘電体皮膜中に浸透し固化したマスキング樹脂が、後工程で形成される固体電解質の浸入を阻止する固体電解コンデンサの製造方法。

3) マスキング材溶液として、耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液を使用する前記1または2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

4) 前記耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液が、加熱によって固化する低分子量のポリイミドの溶液またはポリアミック酸溶液である前記3に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

5) 金属製ガイドの一端に複数の固体電解コンデンサ用基板を短冊状に固定し、前記金属製ガイドを移動しつつ、前記基板の所望の箇所に円盤状の回転ロールを所定の押圧力で接触させ、マスキング材溶液供給手段から回転ロール塗布面に供給されたマスキング材溶液を前記固体電解コンデンサ用基板の所望箇所の両面及び両側面に塗布してマスキング層を形成する前記1から4のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

6) 前記マスクング材溶液がさらにシリコンオイル、シランカップリング剤またはポリイミドシロキサンを含有する前記3または4に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

7) 前記弁作用を有する金属材料が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、及びチタンから選ばれる材料である前記1または2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

8) 前記固体電解質が、ピロール、チオフェン、アニリン、フランの二価基のいずれか1つ、またはそれらの置換誘導体の少なくとも1つを繰り返し単位として含む高分子固体電解質である前記1または2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

9) 高分子固体電解質が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンの重合体を含む前記8に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

10) 前記固体電解質がさらにアリアルスルホン酸塩系ドーパントを含む前記8または9に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

11) 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質が形成された固体電解コンデンサにおいて、マスクング材が前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上に形成され、前記固体電解質が前記マスクング材の浸透した誘電体皮膜中に浸透せずかつ前記浸透部の上に形成されたマスクング材によりマスクングされた構造を有する固体電解コンデンサ。

12) 前記マスクング材が、耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液を用いて形成される前記11に記載の固体電解コンデンサ。

【0010】

本発明の固体電解コンデンサの製造工程の概要を図1(a)～(d)に示し、得られる固体電解コンデンサのマスクング層の構造を顕す模式図を図2に示す。

図1(a)は固体電解コンデンサの基材となる多孔質酸化膜(誘電体膜)を有する金属材料(1)を所定の大きさに切断したものの平面図、(b)はマスクング層(2)を施した状態の平面図、(c)は切断に伴う切口部分に確実に多孔質酸化膜を形成するために化成処理層(3)を作製した状態の平面図、(d)は固体電解質層(4)を形成した状態の平面図である。

図 2 は、図 1 (d) の A - A' 切断面のマスキング部分周辺の拡大構造を示す模式図である。図 2 に示す通り、本発明ではマスキング材 (2) は前記誘電体皮膜 (1 b) 中に浸透しかつ前記浸透部の上に形成されており、前記誘電体皮膜 (1 b) 中に浸透する固体電解質は、前記マスキング材の浸透した前記誘電体皮膜 (1 b) 中には浸透できずかつ前記浸透部の上に形成されたマスキング材により完全にマスキングされた構造を有する。

実際の固体電解コンデンサ素子 (9) は、図 3 に断面図を示す通り、切断面の陽極端子 (5) にリード線 (6) を接合し、固体電解質層 (4) あるいはさらにその上に導電ペーストなどの導電体層 (図示せず) を形成した陰極にリード線 (7) を接合し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂 (8) で封止して作製される。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の態様】

以下、本発明を詳しく説明する。

〔弁作用金属〕

固体電解コンデンサの基材は表面に誘電体酸化皮膜を有する弁作用金属である。弁作用金属は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンあるいはこれらを基質とする合金系の弁作用を有する金属箔、棒、あるいはこれらを主成分とする焼結体等から選ばれる。これらの金属は空気中の酸素により表面が酸化され誘電体酸化皮膜を有しているが、予め公知の方法によりエッチング処理等をして粗面化する。次に常法に従い化成処理し確実に誘電体酸化皮膜を形成しておくことが好ましい。弁作用金属としては、酸化アルミナ層を有するアルミニウム箔が好ましく用いられる。

弁作用金属は粗面化後、予め、固体電解コンデンサの形状に合わせた寸法に裁断したものを使用するのが好ましい。

弁作用を有する金属箔としては、使用目的によって厚さが変わるが、一般に厚みが 40 ~ 150 μ m の箔が使用される。また、弁作用を有する金属箔の大きさ及び形状は用途により異なるが、平板形素子単位として幅 1 ~ 50 mm、長さ 1 ~ 50 mm の矩形のものが好ましく、より好ましくは幅 2 ~ 20 mm、長さ 2 ~

20 mm、さらに好ましくは幅 2～5 mm、長さ 2～6 mm である。

【0012】

〔化成処理〕

所定の形状に裁断された弁作用金属の化成処理は種々の方法によって行なうことができる。予め化成処理しておくことにより、仮にマスキング層に欠陥が生じた場合にも、漏れ電流の増加が防止される。

化成処理の条件は特に限定されるものではないが、例えばシュウ酸、アジピン酸、ホウ酸、リン酸等の少なくとも 1 種を含む電解液を用い、その電解液濃度が 0.05 質量%～20 質量%、温度が 0℃～90℃、電流密度が $0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ 、電圧は処理する化成箔の既に形成されている皮膜の化成電圧に応じた数値、化成時間が 60 分以内の条件で化成を行なう。さらに好ましくは前記電解液濃度が 0.1 質量%～15 質量%、温度が 20℃～70℃、電流密度が $1 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 、化成時間が 30 分以内の範囲内で条件を選定する。

前記の化成処理の条件は工業的方法として好適なものではあるが、弁作用金属材料表面にすでに形成されている誘電体酸化皮膜を破壊または劣化させない限り、電解液の種類、電解液濃度、温度、電流密度、化成時間等の諸条件は任意に選定することができる。

化成処理の前後に、必要により、例えば耐水性の向上のためのリン酸浸漬処理、皮膜強化のための熱処理または沸騰水への浸漬処理等を行なうことができる。

【0013】

〔マスキング材〕

マスキングは、前記化成処理時に化成液が固体電解コンデンサの陽極となる部分に滲み上がるのを防止し、かつ後工程で形成される固体電解質（陰極部分）との絶縁を確実にするために設けられるものである。

マスキング材としては一般的な耐熱性樹脂、好ましくは溶剤に可溶あるいは膨潤しうる耐熱性樹脂またはその前駆体、無機質微粉とセルロース系樹脂からなる組成物（特開平11-80596号公報）などが使用できるが、材料には制限されない。具体例としてはポリフェニルスルホン（PPS）、ポリエーテルスルホン（PE

S)、シアン酸エステル樹脂、フッ素樹脂(テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等)、低分子量ポリイミド及びそれらの誘導体などが挙げられる。特に好ましくは低分子量ポリイミド、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂及びそれらの前駆体が挙げられる。

【0014】

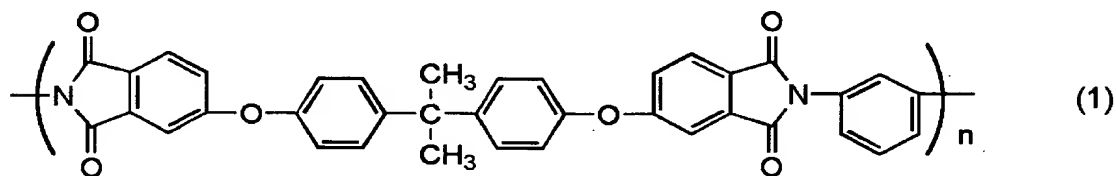
ポリイミドとしては、従来、前駆体のポリアミック酸を溶剤に溶した溶液を使用し、塗布後に高温に加熱処理してイミド化するものがあるが、250～350℃の熱処理が必要であり、陽極箔の表面上の誘電体層の熱による破損などの問題があった。

本発明では、200℃以下、好ましくは100～200℃の低温度での熱処理により硬化が十分可能であり、陽極箔の表面上の誘電体層の熱による破損・破壊などの外的衝撃が少ないポリイミドを使用する。

ポリイミドは主鎖にイミド構造を含む化合物であり、本発明においてはジアミン成分の骨格内に分子内回転が起こりやすいフレキシブルな構造を有する下記式(1)～(4)で示されるもの、及び3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン類との重縮合反応によって得られる下記式(5)で示されるポリイミド等が好ましく使用できる。好ましい平均分子量としては1,000～1,000,000であり、より好ましくは2,000～200,000である。

【0015】

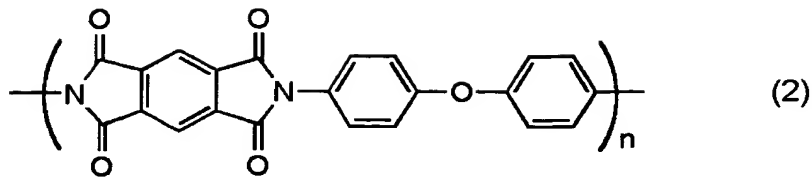
【化1】



(ULTEM; General Electric社製)

【0016】

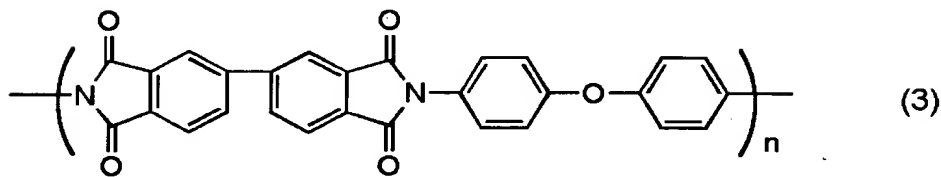
【化2】



(VESPEL SP; E. I. du Pont 社製)

【0017】

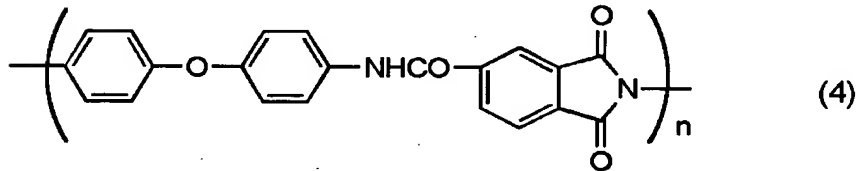
【化3】



(ユピモールR; 宇部興産社製)

【0018】

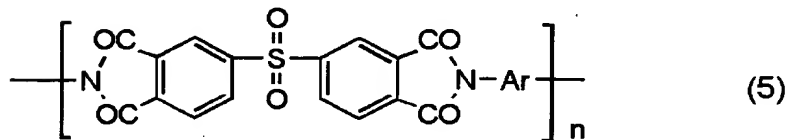
【化4】



(TORLON; Amoco Chemicals 社製)

【0019】

【化5】



(DSDAポリイミド)

【0020】

これらは、有機溶剤に溶解あるいは分散可能であり、塗布操作に適した任意の固形分濃度（したがって粘度）の溶液あるいは分散液を容易に調製することができる。好ましい濃度としては10～60質量%、より好ましい濃度としては15～40質量%である。また、好ましい粘度としては50～30,000cP、より好ま

しい粘度としては500～15,000 cPである。低濃度、低粘度側では、マスキング線がにじみ、高濃度、高粘度側では糸引き等が起こり線幅が不安定になる。

【0021】

ポリイミド溶液の具体例としては、塗布後の加熱処理により硬化する低分子ポリイミドを2-メトキシエチルエーテルやトリエチレングリコールジメチルエーテルなどの吸湿性の少ない溶剤に溶した溶液（例えば、宇部興産（株）から「ユピコートFS-100L」として販売されている。）、あるいは前記式（5）で示されるポリイミド樹脂をNMP（N-メチル-2-ピロリドン）やDMAc（ジメチルアセトアミド）に溶解した溶液（例えば、新日本理化（株）から「リカコート」として販売されている。）が好ましく使用できる。

【0022】

前者は、塗布後160～180℃の加熱処理により熱変性し高分子化して硬化し、柔軟性を有し、高い耐熱性と絶縁性を示す膜を与える。このポリイミド膜は、引っ張り強度 2.0 kg/mm^2 、硬化膜の伸び率が65%、初期弾性率 40.6 kg/mm^2 で、ゴム状の性質を保持し熱分解温度461℃の高い耐熱性を有している。体積抵抗は加湿下でも $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、誘電率は3.2と低く、絶縁塗膜として優れた電気特性を保持している。

また、後者は200℃以下の温度で溶剤を除去するだけで、優れた耐熱性、機械特性、電気特性、及び耐薬品性を有する膜を与える。この膜は引っ張り強度約 11.8 kg/mm^2 、硬化膜の伸び率が14.2%、初期弾性率が 274 kg/mm^2 以上、5%質量減少温度515℃の耐熱性を有し、体積抵抗は $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、誘電率は3.1（25℃）、2.8（200℃）であり優れた電気特性を保持している。

【0023】

本発明では、上記マスキング材溶液に消泡剤（低級アルコール系、鉱物油系、シリコーン樹脂系、オレイン酸、ポリプロピレングリコールなど）、チキソトロピー付与剤（シリカ微粉末、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなど）、樹脂改質用シリコン剤（シランカップリング剤、シリコーンオイル、シリコン系界面活性剤、シリコーン系合成潤滑油など）などを添加することができる。例えばシリコーンオイル（ポリシロキサン）、シランカップリング剤を添加することにより、

消泡性（硬化時の発泡を抑える）、離型性（導電性重合体の付着防止）、潤滑性（細孔部内への浸透性）、電気絶縁性（漏れ電流防止）、撥水性（導電性重合体の重合時に溶液の侵入防止）、制動・防振性（コンデンサ素子の積層時の圧力に対向）、樹脂の耐熱性・耐候性（架橋機構の導入）の改善が期待できる。

また、本発明では、可溶性ポリイミドシロキサンとエポキシ樹脂からなる組成物（特開平8-253677号公報）を用いることによって、上記シリコンオイル（ポリシロキサン）の添加と同様の効果を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

[マスキング材の塗布方法]

マスキング材の塗布を行なう装置例の概要を図4（a）（平面図）及び図4（b）（側面図）に示す。

図4の装置では、円盤状塗布部材（10）を1回転させる間に、マスキング材溶液の供給、基板へのマスキング材の塗布、及びロール表面に残留するマスキング材の清掃の1サイクルを実施できるように構成されている。

図中、14は複数の固体電解コンデンサ用弁作用金属材料基板（1A、1B、1C……）の一端を短冊状に固定する金属製ガイドである。

円盤状塗布部材（10）の周囲には、前記基板との接触位置の後方（回転方向の後方）に塗布面にマスキング材溶液を供給する手段（11）、基板（1）との接触位置の前方に回転ロールの塗布面を清掃するスクレーパー（12）及び拭き取り材（13）が配設されている。

【 0 0 2 5 】

この装置ではマスキング材溶液を供給する手段（11）は、マスキング材塗布溶液の濃度が供給中に変化しないように塗布部材に密閉系でマスキング材塗布液を供給する。すなわち、塗布液を密閉容器に保管し、管状部材を通して無脈動ポンプを用いて塗布面に供給し、円盤の塗布面を金属製ガイド（14）に保持した複数の金属材料基板（1A、1B、……、1Z）の所望の箇所に押し付けながらガイド（14）の移動（送り）速度と円盤の回転速度を調整することで金属材料の表面と縁にマスキング材を回り込ませて塗布し、次いで反対側の面を同様に塗布して全周に均一に塗布する。また、二組の円盤状塗布部材を使用して同時に基

板の表裏両面及び両縁を一度に塗布することも可能である。

【 0 0 2 6 】

[固体電解質]

本発明において、固体電解質としては、ピロール、チオフェン、フランあるいはアニリン構造のいずれか 1 つの二価基、またはそれらの置換誘導体の少なくとも 1 つを繰り返し単位として有する導電性重合体が好ましく使用できるが、材料として従来知られているものを特に制限なく使用できる。

例えば、3, 4 - エチレンジオキシチオフェンモノマー及び酸化剤を好ましくは溶液の形態において、前後して別々にまたは一緒に金属箔の酸化皮膜層に塗布して形成する方法（特開平 2-15611 号公報や特開平 10-32145 号公報）等が利用できる。

一般に導電性重合体には、アリールスルホン酸塩系ドーパントが使用される。例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸などの塩を用いることができる。

【 0 0 2 7 】

【 実施例 】

以下に実施例を挙げて説明するが、下記の例によって本発明は何ら限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

実施例 1 :

マスキング工程

厚み 1 0 0 μ m の化成アルミ箔を 3 m m 幅に切断（スリット）したものを 1 3 m m ずつの長さに切り取り、この箔片の一方の短辺部を金属製ガイドに溶接により固定し、固定していない端から 7 m m の箇所に粘度 8 0 0 c P に調整したポリイミド樹脂溶液（宇部興産（株）製；ユピコート F S - 1 0 0 L）を、塗布面幅 0.4 m m の円盤状の塗布装置に供給して、塗布装置の塗布面をアルミ化成箔の全周に当接・押圧して 0.8 m m 幅に線状に描き、約 1 8 0 $^{\circ}$ C で乾燥させマスキング層（ポリイミド膜）を形成した。

【0029】

化成処理工程

塗布装置から外した金属製ガイドに固定されたアルミ箔の先端からマスキング線までの部分をアジピン酸アンモニウム水溶液中に浸して13Vの電圧を印加して切口部の未化成部を化成し、誘電体皮膜を形成した。

【0030】

固体電解質形成工程

化成処理層領域に以下のようにして固体電解質を形成した。

すなわち、アルミ箔の先端から4mmのマスキング層を境にしてマスキング層と逆側の部分(3mm×4mm)を3,4-エチレンジオキシチオフエン20質量%を含むイソプロパノール溶液(溶液1)に浸漬し、引き上げて25℃で5分間放置した。次にモノマー溶液処理したアルミ箔部分を過硫酸アンモニウム30質量%を含む水溶液(溶液2)に浸漬し、これを60℃で10分間乾燥し、酸化重合を行なった。溶液1に浸漬してから溶液2に浸漬し酸化重合を行なう操作を25回繰返して固体電解質層を形成した。

【0031】

チップ型固体電解コンデンサ素子の構築と試験

マスキング層を含む部分をリードフレーム上に銀ペーストで接合しながら3枚重ね、導電性重合体のついていない部分に陽極リード端子を溶接により接続し、全体をエポキシ樹脂で封止し、120℃で定格電圧を印加して2時間エージングして合計30個のチップ型固体電解コンデンサを作製した。作製したチップ型固体電解コンデンサの断面図を図5に示す。

このコンデンサ素子について、230℃の温度領域を30秒通過させることによりリフロー試験を行ない、定格電圧印加後1分後の漏れ電流を測定し、測定値が1CV以下のものについて平均値を求め、0.04CV以上を不良品とした。これらの結果を表1に示す。

【0032】

コンデンサマスキング部分の構造分析

実施例1の固体電解質形成工程にて金属材料としてアルミニウム箔を使用し、

固体電解質として含硫黄高分子（3，4－エチレンジオキシチオフェンの重合体）層による固体電解質層の形成されたコンデンサ材料（試料）をエポキシ樹脂（商品名：Quetol-812）の中に入れ、30～60℃、20～30時間熱硬化させて試料を固定した後、図1（d）のA－A'に相当する箇所を切断したマスキング部分周辺の写真（倍率500倍）を図6に示す。

切断はA－A'についてマイクロトームで行ない、その切断面について微小体積（ $1\mu\text{m}^3$ 程度）に含まれる元素の組成を分析する装置である電子線マイクロアナライザー（EPMA:electron probe microanalyser）を使用して特定の元素の二次元的な分布状態をマッピング法で観察した。

【0033】

拡大写真中に、アルミニウム芯金（1a）、誘電体層（1b）、固体電解質（含硫黄高分子層）（4）及びマスキング材（2）が観察できる。

（1a）及び（1b）にはアルミニウム元素が含まれ、（4）には硫黄元素が含まれ、（4）及び（2）には炭素元素が含まれている。従って、炭素、硫黄、アルミニウム等の元素分析を調べることにより、（1a）、（1b）、（4）、（2）の各部位について、マスキング材及び重合体の分布が明確になった。その様子を模式図（2）に示す。

硫黄元素の検出分布の観察から、誘電体層（1b）において固体電解質（4）が分布している領域が明確に別れ、マスキング材が固体電解質の浸入をブロックしていることが判明した。

以上の結果から、本発明による固体電解コンデンサによりコンデンサ素子を形成した場合、漏れ電流、容量などが改善されたコンデンサ特性が得られるのは、マスキング材が誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上に形成されるが、固体電解質は前記マスキング材の浸透した誘電体皮膜中に浸透できずかつ前記浸透部の上に形成されたマスキング材により完全にブロックされる構造によるものと考えられる。

【0034】

実施例2：

実施例1においてマスキング材としてポリイミド樹脂溶液（新日本理化（株）

製；リカコート）を用いて塗布したほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

実施例 3：

実施例 1 において固体電解質形成工程での溶液 2 に、さらに 2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が 0.07 質量% となるように調製した水溶液で浸漬し、酸化重合を行なったほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

実施例 4：

実施例 1 において固体電解質形成工程での溶液 2 に、さらに 2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が 0.06 質量% となるように調製した水溶液で浸漬し、酸化重合を行なったほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

実施例 5

実施例 3 において、3, 4-エチレンジオキシチオフェンの代わりに N-メチルピロールを用いた以外は実施例 3 と同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

比較例 1：

実施例 1 においてマスキング層を形成する代わりに耐熱性基材と耐熱性粘着剤よりなるテープをアルミ箔の表裏に幅 1 mm で、張り付けたほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

比較例 2 :

実施例 1 において高分子絶縁化膜を形成する代わりにフェノール樹脂を塗布硬化させ箔の表裏に幅 0.8mm の線を描いたほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	平均漏れ電流値	リフロー耐熱不良率
実施例 1	0.19 μ A	0 / 30
実施例 2	0.20 μ A	0 / 30
実施例 3	0.17 μ A	0 / 30
実施例 4	0.16 μ A	0 / 30
実施例 5	0.18 μ A	0 / 30
比較例 1	2.0 μ A	4 / 30
比較例 2	2.2 μ A	5 / 30

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法の従来技術に比べた長所は以下の通りである。

(a) マスキング材として、従来のテープやエポキシ系、フェノール系樹脂に代えて、ポリイミド樹脂を使用したことにより、誘電体皮膜の表面が十分に被覆され、さらに芯金までの誘電体皮膜中に十分にマスキング材が浸透する構造となる結果、導電性高分子含浸部と陽極部が完全に分離され、漏れ電流が低減し、コンデンサ素子形成時及び素子化した後、リフロー処理時等に発生する応力を緩和することができる。

(b) 化成箔切口部を完全に化成することにより、導電性重合体や導電ペーストの切口部への浸入による漏れ電流の増加が防止できる。

【 0 0 4 2 】

(c) マスキング層により、次工程の化成処理の際に化成液がマスキング層を超えて滲み上がることがなく確実にかつ容易に化成処理出来る。またマスキング材が前記誘電体皮膜中に浸透して、かつ前記浸透部の上に形成されるため固体電解質が前記マスキング材が浸透した誘電体皮膜中に浸透できず、前記浸透部の上に形成されたマスキング材によりマスキングされた構造を有するため、陰極部と陽極部とが確実に絶縁できる。

【 0 0 4 3 】

(d) マスキング材として使用するポリイミド膜は導電性重合体の重合時に使用する水系またはアルコール等の有機溶媒に耐性があり誘電体皮膜中に浸透し、陽極部と陰極部との絶縁性を確実に保持できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a) ～ (d) は本発明の固体電解コンデンサの製造工程の概要図。

【図 2】 本発明の方法で得られる固体電解コンデンサのマスキング層の構造を顕す模式図。

【図 3】 固体電解コンデンサ素子例の断面図。

【図 4】 マスキング材の塗布を行なう装置例の概要を示す平面図 (4 (a)) 及び側面図 (4 (b))。

【図 5】 実施例で作成した固体電解コンデンサ素子の断面図。

【図 6】 マスキング材を塗布したコンデンサのマスキング部分周辺の断面を示す拡大写真。

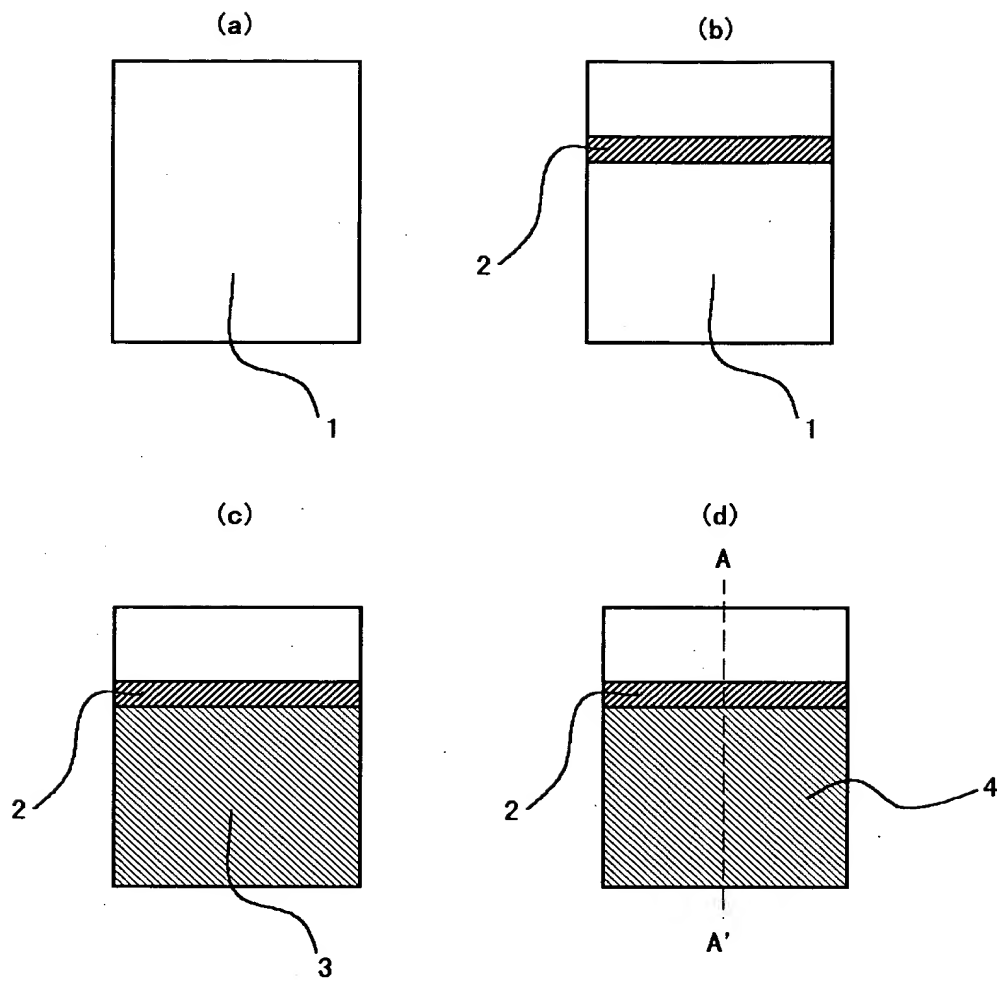
【符号の説明】

- 1 弁作用金属 (多孔質酸化膜を有する金属材料)
- 1 a 芯金
- 1 b 誘電体層
- 2 マスキング層
- 3 化成処理層
- 4 固体電解質層

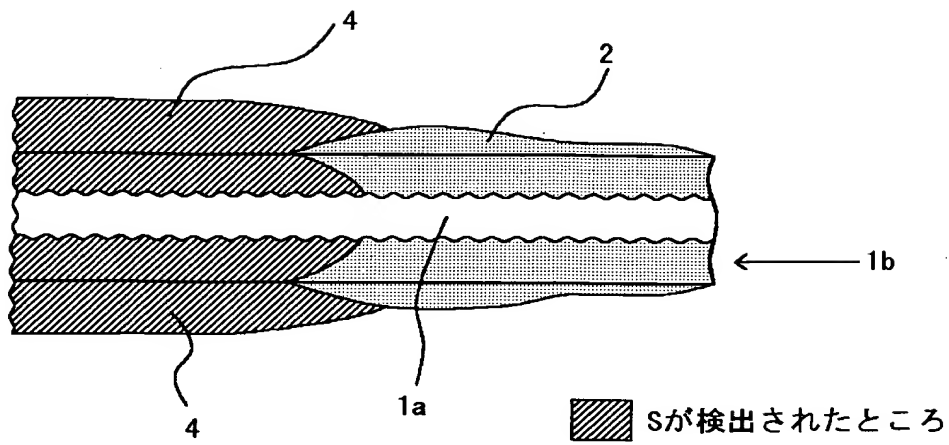
- 5 陽極端子
- 6 陽極リード線
- 7 陰極リード線
- 8 封止樹脂
- 9 固体電解コンデンサ素子
- 1 0 円盤状塗布部材
- 1 1 マスキング材溶液供給手段
- 1 2 スクレーパー
- 1 3 拭き取り材
- 1 4 金属製ガイド

【書類名】 図面

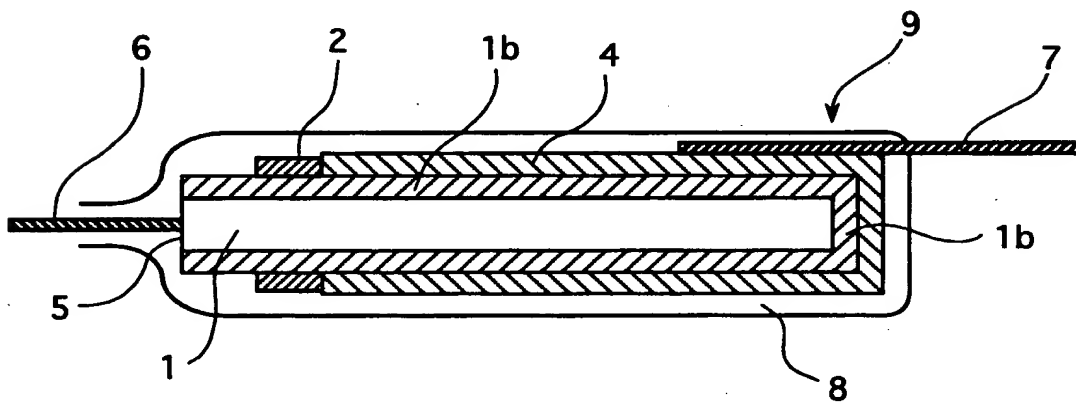
【図 1】



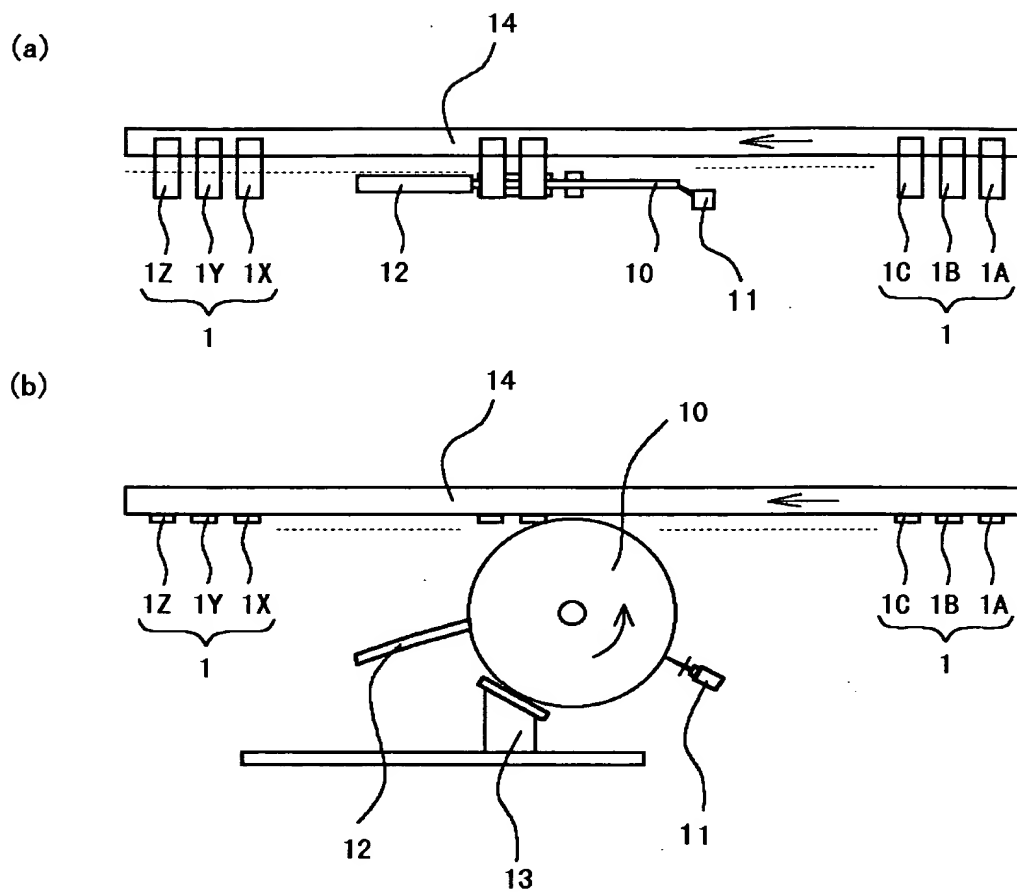
【図 2】



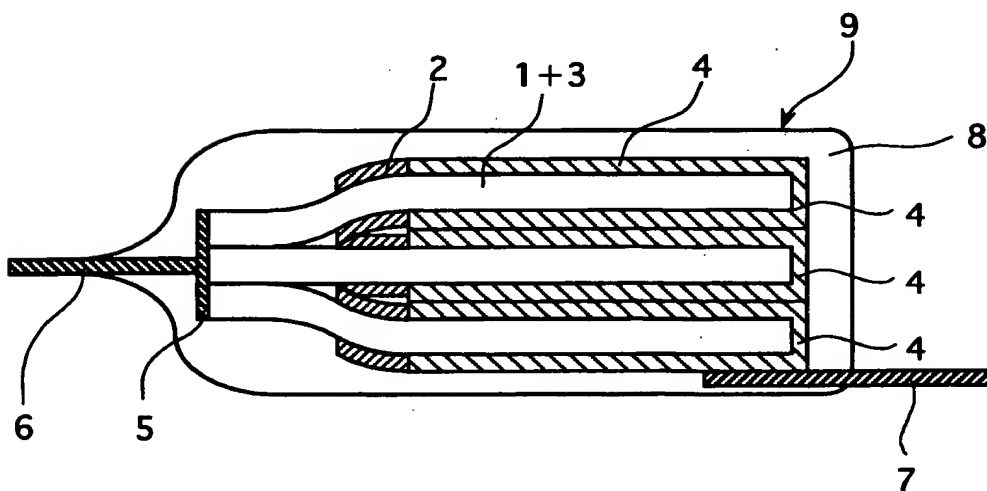
【図 3】



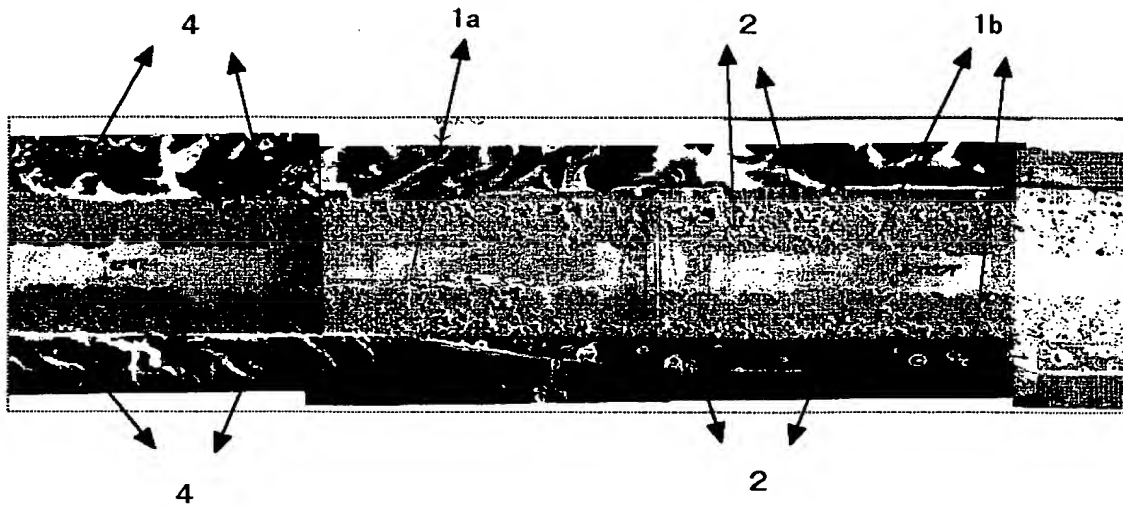
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 陽極部と陰極部の絶縁を確実にこなうことのできるマスキング構造を有する固体電解コンデンサの製造方法及び固体電解コンデンサの提供。

【解決手段】 誘電体層に浸透した後固化するマスキング材を含む溶液を線状に塗布することで、マスキング材が弁作用を有する金属材料上の誘電体皮膜上を十分に被覆し、かつ弁作用を有する金属の芯金までに十分浸透させることにより、固体電解質が前記マスキング材の浸透した誘電体皮膜中に浸透せずかつ前記浸透部の上に形成されたマスキング材により確実にマスキングされ漏れ電流が少ないリフロー処理時等に発生する応力を緩和する固体電解コンデンサを製造することができる。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-039185
受付番号	50000177561
書類名	特許願
担当官	高田 良彦 2319
作成日	平成12年 2月22日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100088719
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	千葉 博史

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社